

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61035802 A**

(43) Date of publication of application: **20.02.86**

(51) Int. Cl

**B01D 11/02**  
**C07B 63/00**  
**C11B 1/10**

(21) Application number: **59156978**

(22) Date of filing: **27.07.84**

(71) Applicant: **DAICEL CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **SHIMA KOJI**  
**NIWA HIROTOSHI**

(54) **EXTRACTION OF ORGANIC SUBSTANCE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To enhance the economical efficiency of a process for extracting an org. substance from a solid by a solvent held under a super-critical state, by performing extraction while varying the pressure of super-critical gas.

**CONSTITUTION:** In extracting an org. substance from a solid by using super-critical gas as a solvent, the

super-critical gas in fine pores in renewed by the super-critical gas outside the solid by varying the pressure in an extraction tank to enhance an extraction speed. A pressure varying width is 5W60kg/cm<sup>2</sup>. As a result, the time before the completion of extraction becomes short and the amount of the super-critical gas required in extraction is reduced and the economical efficiency of the process is improved.

**COPYRIGHT:** (C)1986,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-35802

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月20日

B 01 D 11/02  
C 07 B 63/00  
C 11 B 1/10

A-2126-4D  
7188-4H  
7055-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 有機物の抽出方法

⑯ 特 願 昭59-156978

⑰ 出 願 昭59(1984)7月27日

⑱ 発 明 者 島 幸 治 姫路市余部区上余部500  
⑲ 発 明 者 丹 羽 弘 敏 姫路市網干区田井269-14  
⑳ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 堺市鉄砲町1番地  
会社

明 細 書

1. 発明の名称

有機物の抽出方法

2. 特許請求の範囲

超臨界状態の溶媒によって、固体から有機物を抽出する方法において、超臨界状態の溶媒の圧力を変動させることを特徴とする有機物の抽出方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、固体物質より有機物を抽出する方法に関し、更に詳しくは超臨界ガスが、溶媒抽出で使用される一般の液体溶剤に比べて液体に近い密度をもつにも関わらず、気体に近い低い粘度と液体より約100倍の拡散能力をもつ性質を利用して抽出操作を行なうことに関するものである。

(従来の技術)

食品工業において、天然物から油類や香料

を得る方法で、一般に使用されている炭化水素系(例えば65-98℃の沸点範囲を有するヘキサン-ヘプタン混合溶媒)が、最近の石油系(例えば100-150℃の沸点範囲を有するヘキサン-ヘプタン混合溶媒)の使用が経済的でなく、抽出率が高い傾向を示すようになり、入手が困難のみならず、炭化水素系の液体溶媒は、抽出率が高くなりつつある。また、健康に対する意識が

高まり、例えば、食用油に微量混入する溶剤量は、食品管理法に3ppm以下であると規定されているが、それ以下においても最近、社会問題になりつつある。

一方、超臨界ガスとは、<sup>(臨界温度以上)</sup>臨界圧力以上の状態のものを指し、一般に気体は、その臨界温度以上で圧縮されると密度は飛躍的に増加し、ある状態において超臨界ガスは気体の拡散係数を保ちながら液体の密度を保持することができる。

この特異的な性質により超臨界ガスを、一般の液体溶剤と同様に、抽出溶媒として利用することができ、特に食品工業において人畜に無害であり、また不活性で危険のない超臨界炭酸ガスを利用して抽出する方法が、社会的問題などにより従来の液体抽出の代替方法として注目され始めてきた。現在、商業的に

行なわれているのは、超臨界炭酸ガスによるコーヒーの脱カフェインやホップの抽出がある。

超臨界ガス抽出による抽出方法としては、気体、或いは液体を臨界温度以上、臨界圧力以上の状態、すなわち超臨界状態の流体を溶媒として被抽出物と接触させ目的物を抽出する。次に、溶媒と抽出された目的物との分離方法として一般に圧力を下げたり、温度を上げたりして、超臨界ガスの密度を小さくし溶媒としての能力を低下させることにより行なう。この場合、超臨界ガス状態を保ったままそのような操作によって分離を行なってもよい。別の方法としては、活性炭を利用して目的物を活性炭上に捕捉することで、超臨界ガスから分離することも可能である。

( 発明が解決しようとする問題点 )

超臨界ガスを利用して固体、特に多孔質物質から目的とする有機物を抽出する操作方法は、一般に、固体を抽出槽に回分的に充填し、

一定温度、一定圧力の超臨界ガスを抽出槽に導き、固体と接触させ抽出を行なう。超臨界ガスで抽出された目的物は既知の様々な方法で分離が行なわれる。

抽出槽に導く超臨界ガス量はプロセスの経済性に大きな影響を与えるのでより少ない超臨界ガス量で抽出を終了させるために、超臨界ガスの抽出槽での滞留時間を長くし、抽出槽から出てくる超臨界ガス中の目的成分濃度を高くさせる方法があるが、抽出操作を終了させるのに要する時間が長くなりプロセスの経済性がなくなる。逆に、抽出に要する時間を短くするためには、単位時間当たりを使用する超臨界ガス量を多くする必要があり、そうすると超臨界ガス中の目的成分濃度が低くなり同様に経済性がなくなる。このようにプロセスの経済性は抽出に要する超臨界ガス量だけではなく、抽出時間にも大きく影響される。したがって、経済性を高めるには、同一の抽出時間内で、いかに少ない超臨界ガス

量で抽出操作を終了させることが必要である。

一般に、抽出速度を高める手段として、超臨界ガスの圧力を更に高くしその密度を大きくすることで抽出能力を高めたり、或いは、温度を上げることで目的物の蒸気圧を高め抽出速度を大きくさせる方法がある。しかし、操作圧力を高くすることは、装置の設備費を増大させ、また温度を必要以上に上げことはエネルギー面からも経済的でないし、抽出する物質によっては熱に弱いものもあり、その面からも制約を受ける。

( 問題点を解決するための手段 )

本発明者は、装置の設備費を含めたプロセスの経済性を高める超臨界ガスによる抽出方法を鋭意検討した結果、超臨界ガスの圧力を変動させながら抽出することで解決出来ることを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明は超臨界状態の溶媒によって固体から有機物を抽出する方法において、超臨界の溶媒の圧力を変動させることを特徴と

する有機物の抽出方法である。

天然物から油類や香料など有用成分を抽出する場合、天然物を粉碎した後、超臨界ガスを溶媒として抽出操作を行なう際に、粉碎の程度により抽出速度が変化するのは明らかであるが、抽出速度を高める余りに、極微細な粒径まで粉碎すると超臨界ガス中に微粉が混入し、操作上問題になるので必然的に粉碎の程度が決定される。抽出条件として一定温度、一定圧力に調整された超臨界ガスが、最初粉体の表面から抽出し、次第に内部から抽出していく。最初の内は表面からの抽出であり抽出速度は大きい、抽出箇所が内部に移るにつれて抽出速度は小さくなっていく。

これは、粉体から目的物の抽出が進むにつれて細孔内に超臨界ガスが入り込み、その内部から抽出してくるためと考えられる。一般に利用される方法に、粉体を流動させ粉体表面の超臨界ガスを更新させることで抽出速度を高める方法があるが、これは抽出開始初期

には有効であるが、それ以降は上述したように細孔を介しての抽出になるため、そのような操作では抽出速度<sup>を</sup>高めることは不可能である。

超臨界ガスによる活性炭やシリカゲルなどの吸着剤を再生するために、吸着している不要な有機物を除去したり、或いは吸着した有用成分を吸着剤より分離回収したりする場合にも、天然物の場合と同様に、抽出初期を除いて大半は細孔を介しての抽出操作になる。したがって、抽出速度が次第に低下してくることが問題になっている。

このような問題は、固体から超臨界ガスを溶媒として、有機物を抽出する全ての場合に生じてくる。この問題を解決するためには本発明の様に抽出槽の圧力を変動させることにより細孔内の超臨界ガスを固体外部の超臨界ガスと更新させ抽出速度を高めることが出来る。変動させる圧力の幅は、5～60%であり、好ましくは10～50%である。これ以

エネルギーは少なく済み、更にプロセスの経済性が改善される。

装置の操作性からの効果としては、一般に抽出槽の圧力を一定に保ったまま、抽出操作を行なうことは、分離操作時に目的物、或いは、不要物を超臨界ガスから分離させるときに液体、或いは、固体が析出してくるので、かなりの困難を伴う。場合によっては、析出してきた固形物により、圧力を開放するためのバルブやその配管などが完全に閉塞するに至ることもある。そのため、装置に特殊な工夫を必要とする場合も少なくない。

しかし、操作圧力を周期的、或いは断続的に変動させる場合、抽出後、超臨界ガスの圧力を低下させて分離操作を行なうためのバルブの操作は、バルブの開閉を交互に行なうだけで、圧力の変動を生じさせることが可能である。また、圧縮ガスを断続的にバルブより放出することで、析出してきた固形物を分離槽まで強制的に移

上の変動幅では装置の耐圧が高くなり経済的に不利である変動の周期は連続的に変化させても断続的に変化させても良い。

#### (発明の効果)

ある一定の圧力で抽出する場合と、その圧力とそれより5～60%低い圧力との間で周期的、或いは断続的に変動させながら抽出する場合で抽出速度を比較すると、操作圧力を変動させた方が大きくなる。したがって、この発明により抽出が終了する時間が短くなるばかりではなく、抽出に要する超臨界ガス量も少なくて済み、プロセスの経済性が大きく改善される。

また、ある一定の圧力で抽出する場合と、その圧力とそれより5～60%低い圧力間で、周期的或いは断続的に変動させる場合で必要エネルギーを比較すると、共に最高圧力は同一であるが、平均的圧力を考えると、圧力を変動させる場合の方が低くなるため、気体或いは液体を超臨界ガス状態にするのに要する

動させることができ、このことにより、バルブや配管などが閉塞することを完全に防ぐことができるなど操作性が大幅に改善される。

以下の実施例及び比較例を挙げて説明する。

#### (実施例)

##### 実施例及び比較例

タンパク質86.5重量%、脂肪酸13.5重量%の組成を有する顆粒0.5gを抽出槽に充填し、超臨界炭酸ガスを14g/minで連続的に抽出槽上部に導き、抽出槽下部より超臨界炭酸ガスを抜き出し、圧力開放バルブで圧力を大気圧まで落した。抽出槽の圧力を幾度変えた場合について、抽出時間と顆粒の含有する不要な脂肪酸量を測定した。尚、抽出槽の温度は全て35℃で行なった。

比較例1 抽出圧力100%一定で抽出した。

比較例2 抽出圧力120%一定で抽出した。

実施例1 抽出圧力100～120%で1サイクル4分間で周期的に変動させ

ながら抽出した。

実施例 2 抽出圧力 100 ~ 150 mm で 1 サ

イクル 8 分間で周期的に変動させ

ながら抽出した。

	顆粒中の脂肪酸量(重量%)	
	抽出時間 20 分	抽出時間 80 分
比較例 1	4.8	1.4
比較例 2	4.4	1.1
実施例 1	3.9	1.0
実施例 2	—	0.6